Sulphide (as H_2S)

The presence of sulphide (as hydrogen sulphide) in drinking water results in disagreeable taste and odour; an aesthetic objective of *≤0.05 mg/L (≤50 µg/L)* (expressed as hydrogen sulphide) has therefore been established.

General

Sulphur is a non-metal. Its most common valences are −2, +4 and +6; the −2 reduction state is known as sulphide. Sulphide occurs naturally in mineral ores, oil and coal deposits. In the majority of cases, copper, lead, zinc, nickel and other base metals mined in Canada occur as simple or complex sulphides. Iron sulphides are often associated with these ores.[1]

Hydrogen sulphide, which exists as a colourless gas under normal conditions, also occurs naturally in coal, natural gas, oil, volcanic gases and sulphur springs and lakes. It is a product of the anaerobic decomposition of sulphur-containing organic matter, and other sulphur compounds are nearly always present with the hydrogen sulphide in these natural occurrences. The gas has a characteristic odour of rotten eggs.[2]

Other sulphides are also generated by sulphate-reducing bacteria through anaerobic decomposition of sewage, algae, naturally deposited organic matter[3–5] and the sulphur found in fungicides, pesticides and fertilizers.[6,7] Sulphides are also present in industrial wastes from petroleum and petrochemical plants, gas works, paper mills, heavy water plants and tanneries.[3,4,8,9]

The average concentration of sulphur in the earth's crust is estimated to be in the range of 260 to 520 mg/kg. In seawater, the average concentration of sulphur is 884 mg/L.[10] In living organisms, the mean sulphide concentration is 1.4 mg/kg[11]; sulphur in the −2 reduction state is found directly bonded to carbon in amino acids, vitamins, enzymes and other proteins.[12] Sulphides form an indispensable link in the "sulphur cycle" (the reversible interconversion of sulphide and sulphate) in nature.[13]

Dimethyl sulphide is used as a constituent of artificial flavouring agents.[14] Hydrogen sulphide and other soluble sulphides are utilized in pigment and dye manufacturing, tanning and pulp and chemical processing. They are also employed in the production of cosmetics.[15] Natural waters containing elevated concentrations of hydrogen sulphide are used for therapeutic baths and have been consumed for medical purposes.

Canadian production of hydrogen sulphide by manufacturers of pigments and dye colours amounted to 10.7 tonnes in 1974. Manufacturers of industrial chemicals produced 2461 tonnes of hydrogen sulphide during the same period.[16] Canadian consumption of hydrogen sulphide by manufacturers of industrial chemicals was 3153 tonnes in 1980.[17] The importation of several sulphide compounds into Canada amounted to 1594 tonnes in 1982.[18]

Occurrence

Hydrogen sulphide and sulphides of the alkali and alkaline earth metals are soluble in water.[19] Soluble sulphide salts dissociate into sulphide ions that react with the hydrogen ions in water to form the hydrosulphide ion (HS^-) or hydrogen sulphide (H_2S). The relative concentrations of these species are a function of the pH of the water; hydrogen sulphide concentrations increase with decreasing pH.[3,4] In polluted waters, therefore, where the pH can be neutral or acidic, the potential for hydrogen sulphide formation is increased.

Temperature, salinity and dissolved oxygen also affect the amount of hydrogen sulphide found in the undissociated form. Temperature affects the dissociation constants of hydrogen sulphide. The proportion of undissociated hydrogen sulphide has been shown to decrease with increasing salinity for a given temperature and pH. However, this effect is negligible in fresh waters and becomes significant only in estuarine and coastal waters.[20] Levels of undissociated hydrogen sulphide were undetectable in Florida Bay,[21] and a maximum concentration of 14 µg/L has been recorded for the Arabian Sea.[22]

Oxidation of hydrogen sulphide is also a function of temperature, pH and ionic strength. The rate of hydrogen sulphide oxidation was found to increase with increasing temperature and pH up to pH 8. Above pH 8, the rate was found to be independent of pH. In addition, the rates of oxidation were higher in seawater than in air-saturated water.[23] In well-aerated water, hydrogen sulphide is oxidized to sulphates or to elemental sulphur

by natural biological systems.[24] Sulphides can also react chemically with dissolved oxygen, but this is thought to be a slow and complex process producing a variety of products, including thiosulphate, sulphite and sulphate.[25]

The oxidation of aqueous sulphide by oxygen is slow in the absence of a catalyst. Catalysis was, in decreasing order, most effective in the presence of Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+} and Cu^{2+}. In the presence of nickel, for instance, the oxidation rate of sulphide was increased from several days to a few minutes.[26]

The reduction of sulphate to sulphide occurs in nature under anaerobic conditions in the presence of sulphate-reducing bacteria and a source of organic carbon. These conditions have been encountered in deep water wells in Elgin, Illinois, where concentrations of 6.4 mg/L of hydrogen sulphide and only 2.0 mg/L of sulphate were measured.[26] Natural waters where dissolved oxygen has been completely exhausted include the Black Sea, the Baltic Sea and certain fjords along the coasts of Norway and western Canada.[20] A concentration of 7 mg/L of undissociated hydrogen sulphide has been reported from an anoxic region of the Black Sea at depths of around 200 m.[21]

At St. Paul, Minnesota, the sulphide concentration in the Mississippi River was found to be 0.092 mg/L; concentrations in pond and well water were somewhat higher — 0.16 and 0.19 mg/L, respectively.[27] In the Rainy River, along the border between Ontario and Minnesota, the mean hydrogen sulphide concentration was 0.07 mg/L within 20 mm of the bottom of sludge beds and ranged from non-detectable to 0.06 mg/L at the surface.[9]

Levels of hydrogen sulphide are not routinely measured in water in the United Kingdom or in other European Community member states. However, two studies of freshwater systems in the United States have reported concentrations of undissociated hydrogen sulphide of 500 µg/L.[28,29] Concentrations of sulphide in Canadian surface water ranged from 1.0 to 11.0 mg/L during the 1980 to 1982 period in western Canada.[30]

Levels of sulphides in drinking water will usually be low because the sulphides are readily oxidized in well-aerated water. Under the aerobic conditions most often encountered in public water supplies, the ultimate product of sulphide oxidation is sulphate. The intermediates, sulphite and thiosulphate, may persist for long periods of time.[26] The presence of sulphate-reducing bacteria in water distribution systems can be a major cause of taste and odour problems in drinking water because of the formation of sulphides from sulphate.

Estimates of air concentrations of hydrogen sulphide due to natural sources range from 0.15 to 0.46 µg/m^3.[8] In urban areas, the general population is not usually exposed to concentrations above 1.0 µg/m^3.[31] In industrialized areas, hydrogen sulphide concentrations are significantly higher. At the "Reversing Falls" bridge in Saint John, New Brunswick, which is 400 m downwind from a kraft-process pulp and paper mill, the concentration of hydrogen sulphide in air ranged from 4.56 to 198.0 µg/m^3.[32] The National Research Council of Canada has calculated the yearly biogenic discharge of sulphide into the Canadian atmosphere to be 4.02 10^6 tonnes from land and 1.0 10^6 tonnes from oceans.[33]

Soil is an important sink for hydrogen sulphide. Dry and moist soils are equally effective in the sorption of hydrogen sulphide from the air.[32,34] Microorganisms generate sulphides from sulphur compounds in the soil. In the United States, the concentration of sulphides in tidal flat soils in Oregon ranged from 116 to 188 mg/kg.[35]

Sulphides, in various forms, are also present in a number of cooked and raw foods. Generally, concentrations are in the range of 0.0002 to 0.003 mg/g, although the concentration of S-methylmethionine may reach 0.015 mg/g.[36] Dimethyl sulphide is an important flavour compound in British ales (0.0002 to 0.0037 mg/L) and European lager beers (0.003 to 0.114 mg/L).[9] In heated dairy products, hydrogen sulphide is present at concentrations ranging from 0.80 mg/L in skimmed milk with a fat content of 0.1 percent to 1.84 mg/L in cream, which contains 30.5 percent fat.[37]

Canadian Exposure

The daily dietary intake of sulphides by Canadians has not been estimated. Data on the sulphide content of foodstuffs are incomplete. Exposure may result from the consumption of beer and ale, seafood, cooked meat, warm milk, asparagus and other vegetables. Estimation of exposure from foods is further complicated by the evolution of sulphide compounds from cooked foods. In England, the "maximum likely daily intake" of dimethyl sulphide from artificially flavoured candies, soft drinks, creams and jellies was estimated to be 1.7 mg.[38]

The intake of sulphide from drinking water cannot be estimated, as data on sulphide concentrations in drinking water have not been found.

The inhalation of 20 m^3 of air containing hydrogen sulphide at natural concentrations would result in a daily intake of 0.003 to 0.02 mg.

Analysis

Methods for the analysis of sulphides in water include the traditional acid displacement procedure, where the hydrogen sulphide liberated by acidification of sulphides is displaced in a stream of carbon dioxide and titrated after absorption in zinc acetate solution. The detection limit of the standard method is approximately 0.25 mg/L.[39] A concentration of 0.06 mg/L has been determined by another method that uses the same principle.[40]

A more recent method involves a gas chromatographic technique that uses a modified Hall electrolytic conductivity detector. With this method, simultaneous determination of seven or more different volatile sulphur species in water is possible. Detection limits (as sulphur) of 0.03 ng/L for hydrogen sulphide can be achieved for a 100-mL sample. The precision is better than 10 percent for the range of 1 to 4000 ng/L (as sulphur).[41]

The methylene blue colorimetric method is also generally recognized as a standard analytical procedure for hydrogen sulphide determinations that has quite satisfactory specificity, accuracy and sensitivity.[31] A range of 0 to 20 mg/L may be determined using the methylene blue method of colour development and spectrophotometric determination.[42]

A recent procedure for the determination of total sulphide in zinc acetate-preserved environmental waters has been developed. This method avoids both the turbidity interferences of the methylene blue colorimetric procedure and the need for zinc ion preservation of field samples. The detection limit for this method is 1.9 ng/L, and good agreement was found between gas dialysis/ion chromatography and methylene blue methods.[43]

Treatment Technology

Sulphide control could be undertaken at the raw water source, in the treatment process train or by preventative measures for generation within the distribution system.

Hydrogen sulphide is typically removed from water by aeration or by chemical oxidation. Different configurations of aeration devices utilized at water treatment plants range from simple and mechanical aeration to the more complex packed tower aerators.[44] It was found that optimum hydrogen sulphide removal by aeration occurred below pH 6.[45] Generally, hydrogen sulphide levels of 0.05 mg/L could be attained using these methods.

Oxidants used for sulphide oxidation include chlorine, potassium permanganate, ozone and ferrate, as well as hydrogen peroxide.

Health Considerations

Absorption, Distribution and Excretion

Hydrogen sulphide is rapidly absorbed into the body, almost exclusively through inhalation. At average physiological pH (around 7), one-half of hydrogen sulphide is undissociated, whereas the remainder exists as the hydrosulphide ion. Undissociated hydrogen sulphide is a lipophilic molecule, capable of diffusing across membranes,[33,46] including skin.[47,48] Soluble sulphides are promptly and completely hydrolysed in body fluids to produce hydrogen sulphide, so that, in terms of their systemic effects, no toxicological distinctions are recognized between them and hydrogen sulphide.[2]

Hydrogen sulphide disposition studies in humans have not been reported. A qualitative disposition study to identify hydrogen sulphide after inhalation exposure in rats and guinea pigs indicated that hydrogen sulphide was distributed to the brain, liver, kidneys, pancreas and small intestine.[49] Other studies reported that absorbed hydrogen sulphide is found in blood plasma, principally bound to albumin,[47] and is distributed in the bones, spleen, lungs, liver, kidneys, pancreas and small intestine.[33,50]

The metabolism of hydrogen sulphide follows three distinct pathways: (1) oxidation to sulphate, which is the major metabolic pathway, (2) methylation[51] and (3) reaction with metallo- or disulphide-containing proteins. The first two pathways could be regarded as detoxification routes, whereas the reaction of hydrogen sulphide with essential proteins is largely responsible for the toxic action of hydrogen sulphide.[50]

Oxidation of sulphide to sulphate and subsequent excretion by the kidney is the major metabolic excretory pathway.[52] It has been shown that the majority of an oral, intraperitoneal or intravenous dose of radiolabelled sodium sulphide in rats was excreted in the urine as sulphate in the first six to 12 hours after dosing.[47] Another study also found that ingested hydrogen sulphide is excreted principally in the urine as sulphate.[10]

Toxic Effects

The oral ingestion of alkali sulphides has been reported to cause nausea, vomiting and epigastric pain, as well as irritate the mucous membranes; it has been estimated that an oral dose of 10 to 15 g sodium sulphide would be fatal to humans.[53,54] As this is a relatively large dose and there is an intestinal enzymatic detoxification system to handle endogenously produced sulphide, the low amounts of sulphide likely to be found in drinking water are not expected to produce toxic effects.

The acute toxicity of inhaled hydrogen sulphide is well documented and includes effects on the respiratory, cardiac and nervous systems.[50,55,56] The chief toxic effects are associated with the deactivation of enzymes, either through the cleavage of their disulphide bridges or by the binding of sulphide to metal co-factors such as Fe^{2+}, Mg^{2+} or Cu^{2+}. In this manner, key enzymes such as cytochrome oxidase, alkaline phosphatase and carbonic anhydrase can be irreversibly denatured.[33]

A study of the human health consequences associated with prolonged low-level exposure to hydrogen sulphide, such as might be encountered under conditions of general urban air pollution, has not yet been carried out.[50]

No reports of toxic effects due to hydrogen sulphide present in drinking water have been found. However, it is worth noting that although sulphites can persist in water for long periods of time, they are not stable.[26]

Few data appear in the open literature on exposure by the oral route or on any ill effects attributable to chronic exposure. The Registry of Toxic Effects of Chemical Substances[57] reported oral LD_{50} values of 205 and 208 mg/kg for sodium sulphide in the mouse and rat, respectively. Sodium sulphide was given intraperitoneally to CD-1 female mice and was found to have an LD_{50} between 40 and 50 mg/kg. When sodium sulphide was administered intravenously to male and female rabbits, 6 mg/kg killed five of six test animals in less than two minutes.[58] A dose of 4 mg hydrogen sulphide per kilogram body weight was lethal in dogs when injected into the jugular vein.[59]

In a subchronic study, dimethyl sulphide administered orally at a dose of 250 mg/kg per day for a period of 14 weeks was found to produce no ill effects in rats.[14]

No studies on chronic exposure to hydrogen sulphide were found in the open literature.

Charles River CD rats (26/sex/group) were administered 9 or 18 mg/kg of sodium sulphide in water by gavage either in the presence or in the absence of a 1 percent thyroid extract. The animals were treated twice a week during the first 56 weeks of the study and given two to three doses per week thereafter. Treatment was terminated at week 78, after which animals were observed for another 26 weeks. Treated males without the 1 percent thyroid extract had a significant association of mortality with dose. However, this association was not found in treated males with the 1 percent thyroid extract. Treated females with thyroid extract did exhibit a higher mortality, but the significance was not specified. Controls were also found to show poor survival. The results were termed "ambiguous" by the authors. No evidence for the carcinogenicity of sodium sulphide was found.[60]

Few *in vitro* studies have been performed with hydrogen sulphide to determine its mutagenic potential. It was tested with strains TA97, TA98 and TA100, both with and without Aroclor-induced hamster and rat liver S-9, and was not found to be mutagenic.[61] In another study, addition of hydrogen sulphide (as sodium sulphide) to the incubation medium in the presence of hydrogen peroxide dramatically increased the toxicity and error-prone mutation rate induction of hydrogen peroxide.[62] This may be significant where hydrogen peroxide is employed as an oxidizing agent in water treatment processes. One *in vivo* study exposed rats (strain unspecified, route probably inhalation) to hydrogen sulphide or carbon disulphide for three to four months, inducing chromosomal aberrations (aneuploidy, deletions, acentric fragmentation) in the bone marrow of the adult rats and decreasing the mitotic index in the kidney and liver cells of developing embryos.[63]

In a reproduction study, hydrogen sulphide was reported to be embryotoxic and to have an adverse effect upon reproductive function in rats. However, the lack of study details and questionable research methods cast doubt on the results. Thermal mineral waters containing high levels of hydrogen sulphide were used as the test substance where rats (strain and number not specified) were immersed and orally administered (length of time and exact dose not specified) water containing various levels of hydrogen sulphide. Water containing 4 to 12 mg/L of hydrogen sulphide was found to be embryotoxic (through both oral and dermal exposure), and levels of 2 to 3 mg/L had no effect. The presence of other contaminants in the water was not taken into consideration.[64]

In another study, hydrogen sulphide of mineral origin at levels of <0.2 mg/L in drinking water from an artesian well had little effect on haematological, bacteriological, histological and biological functions of three-month-old chicks (duration of exposure not specified).[65]

Exposure by inhalation of female rats to hydrogen sulphide with carbon disulphide at 10 mg/m^3 for 70 to 90 days before and during gestation was found to be lethal to embryos at the pre- and post-implantation stages. Embryotoxic effects were also observed when hydrogen sulphide was inhaled by males before mating with untreated females. Abnormalities were observed in the urogenital and bone systems of the embryos. Disturbances in ossification and blood formation and dystrophic changes in the liver and kidneys were also observed. However, the contribution of hydrogen sulphide to these effects was unknown because of the presence of carbon disulphide.[66]

Other Considerations

The taste and odour thresholds for hydrogen sulphide in aqueous solutions are estimated to be in the range of 0.05 to 0.104 mg/L[3,6]; for sulphides, the taste and odour threshold is about 0.2 mg/L. It is unlikely, therefore, that any person would consume a harmful dose of hydrogen sulphide in drinking water because of the unpleasant taste and odour.[3]

Hydrogen sulphide solutions have the properties of a weak acid and can therefore promote corrosion.[67] In a few cases, deterioration of asbestos-cement pipe may be curtailed by removing hydrogen sulphide, which may attack the pipe under low-pH conditions.[68] Hydrogen sulphide, in association with soluble iron, produces black stains on laundered items and can cause black deposits in water distribution pipes and on fixtures and silverware.[10,15,69]

Rationale

1. Excessive concentrations of sulphides in drinking water result in disagreeable tastes and odours. Although oral ingestion of large quantities of sulphide can produce toxic effects in humans, it is unlikely that an individual would consume a harmful dose from drinking water because of the unpleasant taste and odour. Therefore, a maximum acceptable concentration has not been set.

2. The taste and odour thresholds for hydrogen sulphide in aqueous solutions are estimated to be in the range of 0.05 to 0.104 mg/L. For other sulphides, the thresholds are higher. The oxidation of sulphide to sulphate in well-aerated waters should ensure that sulphide concentrations in public water supplies are very low.

3. Thus, the aesthetic objective for sulphide (as hydrogen sulphide) in drinking water is ≤0.05 mg/L. The quantity of sulphide ingested from drinking water containing sulphide at this concentration is well below the amount that the body can detoxify.

References

1. National Research Council of Canada. Sulphur and its inorganic derivatives in the Canadian environment. NRCC No. 15015, Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, Ottawa (1977).

2. U.S. National Research Council. Hydrogen sulphide. Committee on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants, Subcommittee on Hydrogen Sulphide. University Park Press, Baltimore, MD (1979).

3 McKee, J.E. and Wolf, H.W. Water quality criteria. 2nd edition. Resources Agency of California State Water Resources Control Board (1963).

4. U.S. Environmental Protection Agency. Quality criteria for water. Washington, DC. p. 410 (1976).

5. Adelmah, I.R. and Smith, L.L. Toxicity of hydrogen sulphide to goldfish (*Carassius auratus*) as influenced by temperature, oxygen, and bioassay techniques. J. Fish. Res. Board Can., 29: 1309 (1972).

6. Acree, T.E. and Splittstoesser, D.F. Prevention of H_2S in wine fermentation. N.Y. Food Life Sci. Q., 5: 19 (1972).

7. Kadota, H. and Ishida, Y. Production of volatile sulphur compounds in microorganisms. Annu. Rev. Microbiol., 26: 127 (1972).

8. Booras, S.G. Hydrogen sulphide health effects and recommended air quality standard. NTIS PB-233843, Illinois Institute for Environmental Quality (1974).

9. Colby, P.J. and Smith, L.L. Survival of walleye eggs and fry on paper fibre sludge deposits in Rainy River, Minnosota. Trans. Am. Fish. Soc., 96: 278 (1967).

10. Weast, R.C. Handbook of chemistry and physics. 54th edition. CRC Press, Cleveland, OH (1973).

11. Gymer, R.G. Chemistry — an ecological approach. Harper and Row Publishers, New York, NY (1973).

12. Peck, H.D. Sulphur requirements and metabolism of microorganisms. In: Symposium: Sulphur in nutrition. D.H. Muth and J.E. Oldfield (eds.). Ari Publishing Co., Westport, CT (1970).

13. Smith, R.L. Ecology and field biology. 2nd edition. Harper and Row Publishers, New York, NY (1974).

14. Butterworth, K.R., Carpanini, F.M.B., Caunt, I.F., Hardy, J., Kiss, I.S. and Gangolli, S.P. Short-term toxicity of dimethyl sulphide in the rat. Food Cosmet. Toxicol., 13: 15 (1975).

15. Keenan, C.W., Wood, J.H. and Kleinfelter, D.C. General college chemistry. 5th edition. Harper and Row Publishers, New York, NY (1976).

16. Statistics Canada. Manufacturers of industrial chemicals. Catalogue No. 46-219 Annual, Ottawa (1974).

17. Statistics Canada. Manufacturers of industrial chemicals. Catalogue No. 46-219 Annual, Ottawa (1981).

18. Statistics Canada. Imports: Merchandise trade, commodity detail. Catalogue No. 65-207, Ottawa (1982).

19. Sienko, M.J. and Plane, R.A. Chemical principles and properties. 2nd edition. McGraw-Hill Publishing Co., New York, NY (1974).

20. Mance, G., O'Donnell, A.R. and Campbell, J.A. Proposed environmental quality standards for List 11 substances in water, sulphide ESSL, TR 257, Water Research Centre, Medmenham, U.K. (1988).

21. Oslund, H.G. and Alexander, J. Oxidation rate of sulphide in sea water, a preliminary study. J. Geophys. Res., 68(13): 3995 (1963).

22. Thede, H., Ponat, A., Hiroki, K. and Schlieper, C. Studies on the resistance of marine bottom invertebrates to oxygen deficiency and hydrogen sulphide. Mar. Biol., 2: 325 (1969).

23. Millero, F.J., Hubinger, S., Fernandez, M. and Garnett, S. Oxidation of H_2S in seawater as a function of temperature, pH, and ionic strength. Environ. Sci. Technol., 21: 439 (1987).

24. Train, R.E. Quality criteria for water. Castle House Publishing, London. p. 213 (1979).

25. Hill, J.M. The acute toxicity of hydrogen sulphide — a literature review and application to storm sewage discharges. Report ER 675-M, Water Research Centre, Medmenham, U.K. (1984).

26. Dohnalek, D.A. and FitzPatrick, J.A. The chemistry of reduced sulphur species and their removal from groundwater supplies. J. Am. Water Works Assoc., 6: 298 (1983).

27. Broderius, S.J. and Smith, L.L. Direct determination and calculation of aqueous hydrogen sulphide. Anal. Chem., 49: 424 (1977).

28. Smith, L.L. and Oseid, D.M. Effect of hydrogen sulphide on development and survival of eight freshwater species. In: The early life history of fish. J.H.S. Blaxter (ed.). Springer-Verlag, Berlin (1974).

29. Torrans, E.L. and Clemens, H.P. Physiological and biochemical effects of acute exposure of fish to hydrogen sulphide. Comp Biochem. Physiol., 71C: 183 (1982).

30. National Water Quality Data Bank (NAQUADAT). Water Quality Branch, Inland Waters Directorate, Environment Canada, Ottawa (1985).

31. World Health Organization. Hydrogen sulphide. Environmental Health Criteria 19, Geneva, Switzerland (1981).

32. Hollis, J.P., Allam, A.I., Pitts, G., Joshi, M.M. and Ibrahim, I.K.A. Sulphide diseases of rice on iron-excess soils. Acta Phytopathol. Acad. Sci. Hung., 10: 329 (1975).

33. National Research Council of Canada. Hydrogen sulfide in the atmospheric environment: scientific criteria for assessing its effects on environmental quality. NRCC No. 18467, Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, Ottawa (1981).

34. Smith, K.A., Bremner, J.M. and Tabatabai, M.A.M. Sorption of gaseous atmospheric pollutants by soils. Soil Sci., 116: 313 (1973).

35. Bella, D.A., Ramm, A.E. and Paterson, P.E. Effects of tidal flats on estuarine water quality. J. Water Pollut. Control Fed., 44: 541 (1972).

36. Hattula, T. and Granroth, B. Formation of dimethyl sulphide from S-methylmethionine in onion seedlings (*Allium cepa*). J. Sci. Food Agric., 25: 1517 (1974).

37. Thomas, E.L., Reineccius, G.A., Dewaard, G.J. and Slikard, M.S. Determination of hydrogen sulphide in heated milks by gas liquid chromatographic head space analysis. J. Dairy Sci., 59: 1865 (1975).

38. Evans, C.L. The toxicity of H_2S and other sulphides. Q. J. Exp. Physiol., 52: 231 (1967).

39. Hawke, D.J., Lloyd, A., Martinson, D.M. and Slater, P.G. Determination of sulphides in water and effluents using gas chromatography. Analyst, 110: 269 (1985).

40. Ballinger, D. and Lloyd, A. A method for the determination of sulphides in water, sewage and effluents. Water Pollut. Control, 1: 648 (1981).

41. Caron, F. and Kramer, J.R. Gas chromatographic determination of volatile sulphides at trace levels in natural freshwaters. Anal. Chem., 61: 114 (1989).

42. American Water Works Association. Standard methods for the examination of water and wastewater. 14th edition. American Public Health Association, Washington, DC (1976).

43. Goodwin, L.R., Francom, D., Urso, A. and Dieken, F.P. Determination of trace sulphides in turbid waters by gas dialysis/ion chromatography. Anal. Chem., 60(3): 216 (1988).

44. Department of National Health and Welfare. Applications manual for the production of drinking water. Draft report, Environmental Health Directorate, Ottawa (1992).

45. Howe, K.J. and Lawler, D.F. Acid base reactions in gas transfer: A mathematical approach. J. Am. Water Works Assoc., 81(1): 61 (1989).

46. Gosselin, K.E., Smith, R.P. and Hodge, H.C. Clinical toxicology of commercial products. 5th edition. Williams & Wilkins, Baltimore, MD (1984).

47. Curtis, C.G., Bartholomew, T.C., Rose, F.A. and Dodgson, K.S. Detoxification of sodium ^{35}S sulphide in the rat. Biochem. Pharmacol., 21: 2312 (1972).

48. Bunce, A.H., Parker, F.P. and Lewis, G.T. Accidental death from absorption of heatless permanent wave solution. J. Am. Med. Assoc., 116: 1515 (1941).

49. Voigt, G.E. and Muller, P. The histochemical effect of hydrogen sulphide poisoning. Acta Histochem., 1: 223 (1955).

50. Tabacova, S. Maternal exposure to environmental chemicals. Neurotoxicology, 7(2): 421 (1986).

51. Weisiger, R.A., Pinkus, L.M. and Jakoby, W.B. Potential role of thiolmethyltransferase in the detoxification of intestinal hydrogen sulphide and methanethiol. Gastroenterology, 76: 1269 (1979).

52. Beauchamp, R.O., Bus, J.S., Popp, J.A., Boreiko, C.J. and Andjelkovich, D.A. A critical review of the literature on hydrogen sulphide toxicity. CRC Crit. Rev. Toxicol., 13(1): 25 (1984).

53. Thienes, C.H. and Haley, T.J. Clinical toxicology. 5th edition. Lea & Febiger, Philadelphia, PA (1972).

54. Lang, E.P. and Draize, J.H. The percutaneous absorption of ammonium hydrogen sulphide and hydrogen sulphide. J. Pharmacol. Exp. Ther., 76: 179 (1942).

55. Kunsman, J.E. and Riley, M.L. A comparison of hydrogen sulphide evolution from cooked lamb and other meats. J. Food Sci., 40: 506 (1975).

56. Environment Canada. Hydrogen sulphide: environmental and technical information for problem spills. Environmental Protection Service, Ottawa (1984).

57. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS). National Institute of Occupational Health and Safety (1989).

58. Smith, R.P. and Gosselin, R.E. The influence of methemoglobinemia on the lethality of some toxic anions. II. Sulphide. Toxicol. Appl. Pharmacol., 6(5): 584 (1964).

59. Meshenin, I.D. The treatment of acute hydrogen sulphide poisoning. Bull. Biol. Med. Exp. U.S.S.R., 6: 439 (1938).

60. Weisburger, E.K., Ulland, B.M., Nam, J., Gart, J.J. and Weisburger, J.H. Carcinogenicity tests of certain environmental and industrial chemicals. J. Natl. Cancer Inst., 67(1): 78 (1981).

61. Hughes, T.J., Sparacino, C. and Frazier, S. Validation of chemical and biological techniques for evaluation of vapours in ambient air/ mutagenicity testing of (12) vapour-phase compounds. Report EPA-600/1-84-005, U.S. Environmental Protection Agency (1984).

62. Berglin, E.H. and Carlsson, J. Effect of hydrogen sulphide on the mutagenicity of hydrogen peroxide in *Salmonella typhimurium* strain TA102. Mutat. Res., 175(1): 5 (1986).

63. Barilyak, I.R. and Vasil'eva I.A. Antimitotic and cytogenetic activity of small concentrations of carbon disulphide and hydrogen sulphide. Tsitol. Genet., 8(2): 126 (1974).

64. Beruashvili, T.A. Hygienic evaluation of hydrogen sulphide-containing thermal waters used in hot water supply system. Gig. Sanit., 6: 11 (1980).

65. Malkov, A.V., Matveev, I.M., Lobanov, N.N., Bakasova, M.A. and Biryukova, R.P. Effect of water in the presence of hydrogen sulphide and increased iron content on chicks. Tr. Izhevsk. Skh. Inst., 28: 86 (1976).

66. Beauchamp, R.O., Bus, J.S., Popp, J.A., Boreiko, C.J. and Goldberg, L. A critical review of the literature on carbon disulphide toxicity. CRC Crit. Rev. Toxicol., 11(3): 69 (1983).

67. Forrest, D. Preventing odour and corrosion problems in wastewater systems using pure oxygen. Water Sewage Effluent, 20: 5 (1985).

68. Meabe, L.J. and Millette, J.R. Health effects and prevalence of asbestos fibers in drinking water. In: Proceedings of the American Water Works Association Annual Conference, June 24–29, San Francisco, CA (1979).

69. Cole, P. Update on common water treatment methods. Well Water J., November (1986).

Le sulfure (sous forme de H_2S)

La présence de sulfure (sous forme de sulfure d'hydrogène) dans l'eau potable lui donne un goût et une odeur désagréables. C'est pourquoi on a fixé un objectif d'ordre organoleptique de *≤0,05 mg/L (≤50 µg/L)* (exprimé en sulfure d'hydrogène).

Généralités

Le soufre est un corps non métallique. Ses valences les plus courantes sont –2, +4 et +6; le degré d'oxydation –2 est connu sous le nom de sulfure. Le sulfure se trouve à l'état naturel dans les minerais, le pétrole et les gisements de charbon. Dans la plupart des cas, le cuivre, le plomb, le zinc, le nickel et autres métaux non précieux extraits au Canada existent sous forme de sulfures simples ou complexes. Les sulfures de fer sont souvent associés à ces minerais.[1]

Le sulfure d'hydrogène, qui existe normalement sous forme de gaz incolore, se trouve également à l'état naturel dans le charbon, le gaz naturel, le pétrole, les gaz volcaniques ainsi que dans les sources et lacs sulfureux. Il est produit par la dégradation anaérobie des matières organiques contenant du soufre; d'autres composés sulfureux sont presque toujours présents en plus du sulfure d'hydrogène dans ces sources naturelles. Le gaz a une odeur caractéristique d'œufs pourris.[2]

D'autres sulfures sont également produits par les bactéries sulfato-réductrices au cours de la dégradation anaérobie des déchets, des algues, des dépôts naturels de matière organique[3–5] et du soufre contenu dans les fongicides, les pesticides et les fertilisants.[6,7] Les sulfures sont également présents dans les déchets industriels des raffineries, des usines pétrochimiques, des usines de gaz, des usines de papier, des usines d'eau lourde et des tanneries.[3,4,8,9]

La concentration moyenne de soufre dans la croûte terrestre est estimée à 260-520 mg/kg. Dans l'eau de mer, la concentration moyenne du soufre est de 884 mg/L.[10] Dans les organismes vivants, la concentration moyenne de sulfure est de 1,4 mg/kg;[11] le soufre de degré d'oxydation –2 est directement lié au carbone dans les acides aminés, les vitamines, les enzymes et d'autres protéines.[12] Les sulfures constituent un maillon indispensable dans le cycle du soufre (interconversion réversible des sulfures et des sulfates) dans la nature.[13]

Le diméthylsulfure entre dans la composition des agents artificiels d'aromatisation.[14] Le sulfure d'hydrogène et d'autres sulfures solubles sont employés dans la fabrication des pigments et des teintures, en tannerie et dans le traitement de la pâte et des produits chimiques. Ils sont aussi employés dans la fabrication des cosmétiques.[15] Les eaux naturelles renfermant des concentrations élevées de sulfure d'hydrogène sont utilisées dans les bains thérapeutiques; on les a consommées à des fins médicales.

Au Canada, la production de sulfure d'hydrogène par les fabricants de pigments et de teintures s'est élevée à 10,7 tonnes en 1974. Les fabricants de produits chimiques industriels ont produit 2 461 tonnes de sulfure d'hydrogène au cours de la même période.[16] La consommation de sulfure d'hydrogène par les fabricants canadiens de produits chimiques industriels était de 3 153 tonnes en 1980.[17] L'importation de divers composés de sulfures au Canada totalisait 1 594 tonnes en 1982.[18]

Présence dans l'environnement

Le sulfure d'hydrogène et les sulfures des métaux alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau.[19] Les sels de sulfure solubles se dissocient en ions sulfure qui réagissent avec les ions hydrogène de l'eau pour former l'ion hydrosulfure (HS^-) ou le sulfure d'hydrogène (H_2S). Les concentrations relatives de ces espèces sont fonction du pH de l'eau; les concentrations de sulfure d'hydrogène augmentent avec la diminution du pH.[3,4] Par conséquent, dans les eaux polluées où le pH peut être neutre ou acide, la possibilité de formation du sulfure d'hydrogène se trouve augmentée.

La température, la salinité et l'oxygène dissous influent également sur la quantité de sulfure d'hydrogène présente sous forme non dissociée. La température influe sur les constantes de dissociation du sulfure d'hydrogène. On a montré que la proportion de sulfure d'hydrogène non dissocié diminuait avec l'augmentation de la salinité pour une température et un pH donnés. Cet effet est cependant négligeable dans les eaux douces et ne devient appréciable que dans les eaux d'estuaire et les eaux côtières.[20] Le sulfure d'hydrogène non dissocié était non décelable dans la

baie de Floride,[21] et on a enregistré une concentration maximale de 14 µg/L dans la mer d'Oman.[22]

L'oxydation du sulfure d'hydrogène est également fonction de la température, du pH et de la force ionique. On a montré que le taux d'oxydation du sulfure d'hydrogène augmentait avec la température et le pH jusqu'à un pH de 8. Au-dessus de cette valeur, le taux d'oxydation était indépendant du pH. De plus, les taux d'oxydation étaient plus élevés dans l'eau de mer que dans l'eau saturée d'air.[23] Dans l'eau bien aérée, le sulfure d'hydrogène est oxydé en sulfates ou en soufre élémentaire par les systèmes biologiques naturels.[24] Les sulfures peuvent aussi réagir chimiquement avec l'oxygène dissous, mais l'on croit qu'il s'agit là d'un processus lent et complexe qui génère divers produits, y compris le thiosulfate, le sulfite et le sulfate.[25]

L'oxydation du sulfure aqueux par l'oxygène est lente en l'absence d'un catalyseur. En ordre décroissant, la catalyse a été le plus efficace en présence de Mn^{2+}, de Co^{2+}, de Ni^{2+}, de Fe^{2+} et de Cu^{2+}. En présence de nickel, par exemple, le taux d'oxydation du sulfure passait de plusieurs jours à quelques minutes.[26]

La réduction du sulfate en sulfure survient dans la nature en milieu anaérobie en présence de bactéries sulfato-réductrices et d'une source de carbone organique. Ces conditions ont été observées dans des puits d'eau profonde à Elgin, en Illinois, dans lesquels on a mesuré des concentrations de 6,4 mg/L de sulfure d'hydrogène et de seulement 2,0 mg/L de sulfate.[26] Les eaux naturelles où l'oxygène dissous a été complètement épuisé comprennent la mer Noire, la mer Baltique et certains fjords des côtes de la Norvège et de l'Ouest du Canada.[20] Une concentration de 7 mg/L de sulfure d'hydrogène non dissocié a été signalée dans une région anoxique de la mer Noire à des profondeurs de 200 m environ.[21]

À Saint Paul, au Minnesota, on a trouvé que la concentration de sulfure dans le Mississippi était de 0,092 mg/L; les concentrations étaient quelque peu plus élevées dans les eaux d'étang et les eaux de puits, soit 0,16 et 0,19 mg/L respectivement.[27] Dans la Rainy River, le long de la frontière entre l'Ontario et le Minnesota, la concentration moyenne de sulfure d'hydrogène était de 0,07 mg/L à 20 mm du fond des lits de boue et elle variait d'une valeur non décelable à 0,06 mg/L en surface.[9]

Les concentrations de sulfure d'hydrogène dans l'eau ne sont pas couramment mesurées au Royaume-Uni ni dans les autres pays de la Communauté européenne. Dans deux études des systèmes d'eaux douces effectuées aux États-Unis, on a signalé des concentrations de sulfure d'hydrogène non dissocié de 500 µg/L.[28,29] Les concentrations de sulfure dans les eaux de surface variaient de 1,0 à 11,0 mg/L entre 1980 et 1982 dans l'Ouest du Canada.[30]

Les concentrations de sulfure trouvées dans l'eau potable sont habituellement faibles parce que les sulfures sont facilement oxydés dans les eaux bien aérées. Dans les conditions aérobies qui existent le plus souvent dans les réseaux publics d'approvisionnement en eau, le produit ultime de l'oxydation du sulfure est le sulfate. Les produits intermédiaires, le sulfite et le thiosulfate, peuvent persister pendant de longues périodes.[26] La présence de bactéries sulfato-réductrices dans les systèmes de distribution d'eau peut être une des principales causes de problèmes d'odeur et de goût parce que ces bactéries transforment le sulfate en sulfure.

Les concentrations de sulfure d'hydrogène dans l'air qui sont attribuables à des sources naturelles sont estimées entre 0,15 et 0,46 µg/m^3.[8] Dans les zones urbaines, la population en général n'est pas habituellement exposée à des concentrations supérieures à 1,0 µg/m^3.[31] Dans les zones industrialisées, les concentrations de sulfure d'hydrogène sont significativement plus élevées. Au pont des chutes réversibles de Saint-Jean, au Nouveau-Brunswick, qui se trouve à 400 m sous le vent d'une usine de pâtes et papier utilisant le procédé Kraft, la concentration de sulfure d'hydrogène dans l'air se situait entre 4,56 et 198,0 µg/m^3.[32] Le Conseil national de recherches du Canada a calculé que le rejet biogène annuel de sulfure dans l'atmosphère au Canada était de $4{,}02 \times 10^6$ tonnes en provenance de la terre et de $1{,}0 \times 10^6$ tonnes en provenance des océans.[33]

Le sol constitue un important réservoir de sulfure d'hydrogène. Les sols secs et les sols humides sont également efficaces dans la sorption du sulfure d'hydrogène de l'air.[32,34] Les microorganismes génèrent des sulfures à partir des composés de soufre présents dans le sol. Aux États-Unis, les concentrations de sulfure dans les sols des wadden d'Oregon variaient entre 116 et 188 mg/kg.[35]

Les sulfures sont aussi présents sous diverses formes dans un certain nombre d'aliments cuits et crus. Généralement, les concentrations se situent entre 0,000 2 et 0,003 mg/g, bien que la concentration de S-méthylméthionine puisse atteindre 0,015 mg/g.[36] Le diméthylsulfure est un important agent d'aromatisation entrant dans la fabrication des bières anglaises traditionnelles (de 0,000 2 à 0,003 7 mg/L) et des bières basses européennes (de 0,003 à 0.114 mg/L).[9] Dans les produits laitiers chauffés, le sulfure d'hydrogène est présent à des concentrations allant de 0,80 mg/L dans le lait écrémé contenant 0,1 % de matières grasses à 1,84 mg/L dans la crème qui contient 30,5 % de gras.[37]

Exposition des Canadiens

L'apport alimentaire quotidien de sulfure chez les Canadiens n'a pas été estimé. Les données relatives à la teneur en sulfure des aliments sont incomplètes. L'exposition peut résulter de la consommation de bière,

de bière anglaise, de fruits de mer, de viandes cuites, de lait tiède, d'asperges et d'autres légumes. L'estimation de l'exposition par voie alimentaire est rendue encore plus complexe par l'évolution des composés de sulfure dans les aliments cuits. En Angleterre, le «seuil maximal quotidien possible» de diméthylsulfure en provenance des confiseries, des boissons gazeuses, des crèmes et des gelées à aromatisation artificielle a été estimé à 1,7 mg.[38]

L'apport de sulfure par l'eau potable ne peut être estimé, car on n'a trouvé aucune donnée sur les concentrations de sulfure dans l'eau potable

L'inhalation de 20 m^3 d'air contenant du sulfure d'hydrogène à des concentrations naturelles représenterait un apport quotidien de 0,003 à 0,02 mg.

Analyse

Parmi les méthodes d'analyse des sulfures dans l'eau, on compte le procédé classique de déplacement, dans lequel le sulfure d'hydrogène libéré par l'acidification des sulfures est déplacé dans un jet de dioxyde de carbone et titré après absorption dans une solution d'acétate de zinc. Le seuil de détection de la méthode classique est d'environ 0,25 mg/L.[39] Une concentration de 0,06 mg/L a été obtenue au moyen d'une autre méthode fondée sur le même principe.[40]

Dans une méthode plus récente faisant appel à la chromatographie en phase gazeuse, on utilise un détecteur à conductibilité électrolytique de Hall modifié. Avec cette méthode, il est possible de déterminer simultanément la présence de plus de sept espèces différentes de sulfures volatils. Des seuils de détection (sous forme de soufre) de 0,03 ng/L de sulfure d'hydrogène peuvent être obtenus dans un échantillon de 100 mL. La précision est supérieure à 10 % dans la gamme de concentrations de 1 à 4 000 ng/L (sous forme de soufre).[41]

La méthode colorimétrique au bleu de méthylène est une autre méthode analytique généralement reconnue pour la détermination des concentrations de sulfure d'hydrogène dont la spécificité, l'exactitude et la sensibilité se sont révélées relativement satisfaisantes.[31] Une gamme de concentrations allant de 0 à 20 mg/L peut être analysée par la méthode colorimétrique au bleu de méthylène et par spectrophotométrie.[42]

Une méthode de détermination de la concentration totale de sulfure dans les eaux environnementales conservées par l'acétate de zinc a récemment été mise au point. Cette méthode élimine à la fois les perturbations dues à la turbidité qui sont inhérentes à la méthode colorimétrique au bleu de méthylène et la nécessité de conserver les échantillons par les ions zinc. Le seuil de détection de cette méthode est de 1,9 ng/L et l'on a trouvé une correspondance satisfaisante entre la méthode par dialyse des gaz et chromatographie ionique et la méthode colorimétrique au bleu de méthylène.[43]

Technique de traitement

La lutte contre le sulfure pourrait commencer à la source d'eau brute, dans la chaîne de procédés ou encore dans le système de distribution, au moyen de mesures qui préviennent sa formation.

Le sulfure d'hydrogène est ordinairement éliminé de l'eau par aération ou par oxydation chimique. Les dispositifs d'aération utilisés dans les usines d'épuration vont des systèmes mécaniques simples aux tours d'aération à garnissage, qui sont plus complexes.[44] On a constaté que l'élimination optimale du sulfure d'hydrogène par aération survenait à un pH inférieur à 6.[45] Généralement, on peut obtenir par ces méthodes des concentrations de sulfure d'hydrogène de 0,05 mg/L.

Les oxydants employés dans l'oxydation du sulfure comprennent le chlore, le permanganate de potassium, l'ozone et le ferrate ainsi que le peroxyde d'hydrogène.

Effets sur la santé

Absorption, distribution et excrétion

Le sulfure d'hydrogène est rapidement absorbé par l'organisme, et il l'est presque exclusivement par inhalation. Au pH physiologique moyen (environ 7), la moitié du sulfure d'hydrogène se trouve sous forme non dissociée, alors que le reste existe sous forme d'ion hydrosulfure. Le sulfure d'hydrogène non dissocié est une molécule lipophile capable de diffuser à travers les membranes,[33,46] ainsi qu'à travers la peau.[47,48] Les sulfures solubles sont rapidement et complètement hydrolysés dans les fluides organiques pour produire du sulfure d'hydrogène, de sorte qu'en matière d'effets généralisés et de toxicité il n'existe aucune distinction reconnue entre les sulfures solubles et le sulfure d'hydrogène.[2]

Aucune étude sur l'élimination du sulfure d'hydrogène chez l'homme n'a été signalée. Une étude qualitative de l'élimination visant à déceler le sulfure d'hydrogène après inhalation par des rats et des cobayes a indiqué que le sulfure d'hydrogène était distribué dans le cerveau, le foie, les reins, le pancréas et l'intestin grêle.[49] Dans d'autres études, on a signalé que le sulfure d'hydrogène absorbé se trouve dans le plasma sanguin, principalement lié à l'albumine,[47] et qu'il est distribué dans les os, la rate, les poumons, le foie, les reins, le pancréas et l'intestin grêle.[33,50]

Le métabolisme du sulfure d'hydrogène s'effectue par trois voies métaboliques distinctes : (1) l'oxydation en sulfate, la principale voie métabolique, (2) la méthylation[51] et (3) la réaction avec des métalloprotéines ou des protéines disulfurées. Les deux premières voies métaboliques peuvent être considérées comme des voies de détoxification, alors que la réaction du sulfure d'hydrogène avec des protéines essentielles est largement responsable de l'effet toxique du sulfure d'hydrogène.[50]

L'oxydation du sulfure en sulfate et son excrétion subséquente par le rein constituent la principale voie d'excrétion métabolique.[52] On a montré que la plus grande partie d'une dose orale, intrapéritonéale ou intraveineuse de sulfure de sodium radiomarqué administrée à des rats était excrétée dans l'urine sous forme de sulfate pendant les six à 12 heures qui suivent son administration.[47] Une autre étude a également montré que le sulfure d'hydrogène ingéré est excrété principalement dans l'urine sous forme de sulfate.[10]

Effets toxiques

On a signalé que l'ingestion orale de sulfures alcalins causait des nausées, des vomissements et des douleurs épigastriques ainsi qu'une irritation des muqueuses; on a estimé qu'une dose orale de 10 à 15 g de sulfure de sodium serait fatale pour l'homme.[53,54] Comme il s'agit d'une dose relativement élevée, et comme il existe un système enzymatique intestinal de détoxification pour éliminer les sulfures d'origine endogène, on ne prévoit pas que les faibles quantités de sulfure qui pourraient être présentes dans l'eau potable puissent entraîner des effets toxiques.

La toxicité aiguë du sulfure d'hydrogène absorbé par inhalation est bien documentée et elle comprend des effets respiratoires, cardiaques et nerveux.[50,55,56] Les principaux effets toxiques sont liés à l'inactivation des enzymes, soit par la rupture des ponts disulfures, soit par la liaison du sulfure avec des co-facteurs métalliques comme le Fe^{2+}, le Mg^{2+} ou le Cu^{2+}. De cette manière, les enzymes clés comme l'oxydase cytochrome, la phosphatase alcaline et l'anhydrase carbonique peuvent subir une dénaturation irréversible.[33]

On n'a pas encore étudié les répercussions sur la santé humaine de l'exposition prolongée à des doses faibles de sulfure d'hydrogène, soit le type d'exposition qui peut survenir dans des conditions de pollution générale de l'air en milieu urbain.[50]

On n'a trouvé aucune étude sur les effets toxiques du sulfure d'hydrogène présent dans l'eau potable. Cependant, il importe de noter que les sulfites ne sont pas stables, même s'ils peuvent persister dans l'eau pendant de longues périodes.[26]

Une recherche documentaire ne révèle que peu de données sur l'exposition par voie orale ou sur les effets nocifs d'une exposition chronique. Dans le Registry of Toxic Effects of Chemical Substances,[57] on a signalé des valeurs de DL_{50} orale de 205 et de 208 mg/kg pour le sulfure de sodium chez la souris et le rat respectivement. À la suite de l'administration par voie intrapéritonéale de sulfure de sodium à des souris CD-1 femelles, on a observé une DL_{50} située entre 40 et 50 mg/kg. L'administration intraveineuse de 6 mg/kg de sulfure de sodium à des lapins mâles et femelles a provoqué la mort de cinq animaux sur six en moins de deux minutes.[58] Une dose de 4 mg de sulfure d'hydrogène par kilogramme de poids corporel était létale pour les chiens lorsqu'elle était injectée dans la veine jugulaire.[59]

Dans une étude de toxicité sous-chronique, le diméthylsulfure administré par voie orale à la dose de 250 mg/kg par jour pendant une période de 14 semaines n'a entraîné aucun effet négatif chez le rat.[14]

Aucune étude de l'exposition chronique au sulfure d'hydrogène n'a été trouvée.

Des rats Charles River CD (26/sexe/groupe) ont reçu 9 ou 18 mg/kg de sulfure de sodium dans l'eau par gavage, soit en présence, soit en absence d'un extrait thyroïdien à 1 %. Les animaux étaient traités deux fois la semaine pendant les 56 premières semaines de l'étude et recevaient deux ou trois doses par semaine par la suite. Le traitement a pris fin à la 78e semaine, après quoi les animaux ont été observés pendant encore 26 semaines. Chez les mâles traités sans l'extrait thyroïdien à 1 %, la mortalité était liée de manière significative à la dose reçue. Cependant, ce lien n'a pas été mis en évidence chez les mâles traités avec l'extrait thyroïdien à 1 %. Les femelles traitées avec l'extrait thyroïdien ont montré un taux de mortalité plus élevé dont le degré de signification n'a pas été spécifié. Le taux de survie était également faible chez les témoins. Selon les auteurs, les résultats étaient «ambigus». On n'a trouvé aucun signe de la cancérogénicité du sulfure de sodium.[60]

Peu d'études *in vitro* ont été effectuées pour déterminer le pouvoir mutagène du sulfure d'hydrogène. Celui-ci a été testé avec les souches TA97, TA98 et TA100, avec et sans la fraction S-9 de foies de hamster et de rat induits par l'Arochlor et il n'a montré aucune propriété mutagène.[61] Dans une autre étude, l'ajout de sulfure d'hydrogène (sous forme de sulfure de sodium) au milieu d'incubation en présence de peroxyde d'hydrogène a provoqué une augmentation spectaculaire de l'induction par le peroxyde d'hydrogène de la toxicité et du taux de mutations sujettes à erreur.[62] Cet effet peut être appréciable lorsque le peroxyde d'hydrogène est employé comme agent oxydant dans les procédés de traitement de l'eau. Dans une étude *in vivo* au cours de laquelle des rats (souche non précisée, administration probable par inhalation) ont été exposés au sulfure d'hydrogène ou au disulfure de carbone pendant trois à quatre mois, on a signalé des aberrations chromosomiques (aneuploïdie, délétions, fragmentation acentrique) dans la moelle osseuse des rats adultes et une diminution de l'index mitotique dans les cellules rénales et hépatiques des embryons en développement.[63]

Dans une étude de la reproduction, on a observé que le sulfure d'hydrogène était toxique pour les embryons et qu'il exerçait un effet défavorable sur la fonction reproductrice des rats. Cependant, le manque de détails sur l'étude ainsi que des méthodes de recherche

douteuses jettent un doute sur les résultats. Des eaux thermales minérales à forte teneur en sulfure d'hydrogène ont été utilisées comme milieu expérimental dans lequel des rats (souche et nombre non précisés) ont été immergés et ont subi une administration orale (durée et dose exacte non précisées) d'eau contenant diverses concentrations de sulfure d'hydrogène. L'eau contenant de 4 à 12 mg/L de sulfure d'hydrogène a montré des effets toxiques pour l'embryon (tant pour l'exposition orale que pour l'exposition cutanée); les concentrations de 2 à 3 mg/L n'ont eu aucun effet. On n'a pas tenu compte de la présence d'autres contaminants dans l'eau.(64)

Dans une autre étude, le sulfure d'hydrogène d'origine minérale présent à des concentrations de <0,2 mg/L dans l'eau potable tirée d'un puits artésien n'a eu que peu d'effets sur les fonctions hématologiques, bactériologiques, histologiques et biologiques de poulets de trois mois (durée de l'exposition non précisée).(65)

L'exposition de rats femelles au sulfure d'hydrogène et au disulfure de carbone, par voie d'inhalation et à raison de 10 mg/m^3 pendant 70 à 90 jours avant et pendant la gestation, s'est révélée mortelle pour les embryons aux stades de pré- et de post-implantation. On a aussi observé des effets embryotoxiques lorsque le sulfure d'hydrogène était inhalé par les mâles avant l'accouplement avec des femelles non traitées. On a observé des anomalies des appareils urogénital et squelettique chez les embryons. Des troubles de l'ossification et de la formation du sang ainsi que des modifications dystrophiques du foie et des reins ont également été observés. Cependant, en raison de la présence du disulfure de carbone, on ignore le rôle du sulfure d'hydrogène dans la production de ces effets.(66)

Autres considérations

On estime que le seuil de goût et d'odeur du sulfure d'hydrogène dans les solutions aqueuses varie de 0,05 à 0,104 mg/L;(3,6) dans le cas des sulfures, il est d'environ 0,2 mg/L. Il est donc peu probable que la consommation d'eau potable puisse entraîner l'ingestion d'une dose nuisible de sulfure d'hydrogène en raison du goût et de l'odeur désagréables qu'il donne à l'eau.(3)

Les solutions de sulfure d'hydrogène possédant les propriétés d'un acide faible, elles peuvent favoriser la corrosion.(67) Dans quelques cas, la détérioration des conduites en amiante-ciment peut être réduite par l'élimination du sulfure d'hydrogène, qui peut attaquer les conduites dans des conditions de faible pH.(68) Le sulfure d'hydrogène, en association avec le fer soluble, laisse des taches noires sur la lessive et peut provoquer des dépôts noirs dans les conduites de distribution d'eau, sur la robinetterie et sur l'argenterie.(10,15,69)

Justification

1. Des concentrations excessives de sulfure donnent à l'eau potable un goût et une odeur désagréables. Bien que l'ingestion orale de grandes quantités de sulfure puisse avoir des effets toxiques pour l'homme, il est peu probable qu'une personne puisse consommer une dose nuisible de sulfure d'hydrogène en raison du goût et de l'odeur désagréables qu'il donne à l'eau potable. On n'a donc fixé aucune concentration maximale acceptable.

2. On estime que le seuil du goût et de l'odeur du sulfure d'hydrogène dans les solutions aqueuses varie de 0,05 à 0,104 mg/L. Dans le cas des autres sulfures, les seuils sont plus élevés.

3. En conséquence, on a fixé pour le sulfure (sous forme de sulfure d'hydrogène) dans l'eau potable un objectif de qualité esthétique ou organoleptique de ≤0,05 mg/L. La quantité ingérée avec de l'eau potable contenant du sulfure à cette concentration est bien inférieure à la capacité de détoxification de l'organisme.

Références bibliographiques

1. Conseil national de recherches du Canada. Sulphur and its inorganic derivatives in the Canadian environment. CNRC nº 15015, Comité associé des critères scientifiques concernant l'état de l'environnement, Ottawa (1977).

2. U.S. National Research Council. Hydrogen sulphide. Committee on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants, Subcommittee on Hydrogen Sulphide. University Park Press, Baltimore, MD (1979).

3. McKee, J.E. et Wolf, H.W. Water quality criteria. 2e édition. Resources Agency of California State Water Resources Control Board (1963).

4. U.S. Environmental Protection Agency. Quality criteria for water. Washington, DC. p. 410 (1976).

5. Adelmah, I.R. et Smith, L.L. Toxicity of hydrogen sulphide to goldfish (*Carassius auratus*) as influenced by temperature, oxygen, and bioassay techniques. J. Fish. Res. Board Can., 29 : 1309 (1972).

6. Acree, T.E. et Splittstoesser, D.F. Prevention of H_2S in wine fermentation. N.Y. Food Life Sci. Q., 5 : 19 (1972).

7. Kadota, H. et Ishida, Y. Production of volatile sulphur compounds in microorganisms. Annu. Rev. Microbiol., 26 : 127 (1972).

8. Booras, S.G. Hydrogen sulphide health effects and recommended air quality standard. NTIS PB-233843, Illinois Institute for Environmental Quality (1974).

9. Colby, P.J. et Smith, L.L. Survival of walleye eggs and fry on paper fibre sludge deposits in Rainy River, Minnesota. Trans. Am. Fish. Soc., 96 : 278 (1967).

10. Weast, R.C. Handbook of chemistry and physics. 54e édition. CRC Press, Cleveland, OH (1973).

11. Gymer, R.G. Chemistry — an ecological approach. Harper and Row Publishers, New York, NY (1973).

12. Peck, H.D. Sulphur requirements and metabolism of microorganisms. Dans : Symposium: Sulphur in nutrition. D.H. Muth et J.E. Oldfield (dir. de publ.). Ari Publishing Co., Westport, CT (1970).

13. Smith, R.L. Ecology and field biology. 2e édition. Harper and Row Publishers, New York, NY (1974).

14. Butterworth, K.R., Carpanini, F.M.B., Caunt, I.F., Hardy, J., Kiss, I.S. et Gangolli, S.P. Short-term toxicity of dimethyl sulphide in the rat. Food Cosmet. Toxicol., 13 : 15 (1975).

15. Keenan, C.W., Wood, J.H. et Kleinfelter, D.C. General college chemistry. 5e édition. Harper and Row Publishers, New York, NY (1976).

16. Statistique Canada. Fabricants de produits chimiques industriels. No de publication : 46-219, annuel. Ottawa (1974).

17. Statistique Canada. Fabricants de produits chimiques industriels. No de publication : 46-219, annuel, Ottawa (1981).

18. Statistique Canada. Importations, commerce de marchandises, détail des produits. No de publication : 65-207, Ottawa (1982).

19. Sienko, M.J. et Plane, R.A. Chemical principles and properties. 2e édition. McGraw-Hill Publishing Co., New York, NY (1974).

20. Mance, G., O'Donnell, A.R. et Campbell, J.A. Proposed environmental quality standards for List 11 substances in water, sulphide. ESSL, TR 257, Water Research Centre, Medmenham, U.K. (1988).

21. Oslund, H.G. et Alexander, J. Oxidation rate of sulphide in sea water, a preliminary study. J. Geophys. Res., 68(13) : 3995 (1963).

22. Thede, H., Ponat, A., Hiroki, K. et Schlieper, C. Studies on the resistance of marine bottom invertebrates to oxygen deficiency and hydrogen sulphide. Mar. Biol., 2 : 325 (1969).

23. Millero, F.J., Hubinger, S., Fernandez, M. et Garnett, S. Oxidation of H_2S in seawater as a function of temperature, pH, and ionic strength. Environ. Sci. Technol., 21 : 439 (1987).

24. Train, R.E. Quality criteria for water. Castle House Publishing, London. p. 213 (1979).

25. Hill, J.M. The acute toxicity of hydrogen sulphide — a literature review and application to storm sewage discharges. Report ER 675-M, Water Research Centre, Medmenham, U.K. (1984).

26. Dohnalek, D.A. et FitzPatrick, J.A. The chemistry of reduced sulphur species and their removal from groundwater supplies. J. Am. Water Works Assoc., 6 : 298 (1983).

27. Broderius, S.J. et Smith, L.L. Direct determination and calculation of aqueous hydrogen sulphide. Anal. Chem., 49 : 424 (1977).

28. Smith, L.L. et Oseid, D.M. Effect of hydrogen sulphide on development and survival of eight freshwater species. Dans : The early life history of fish. J.H.S. Blaxter (dir. de publ.). Springer-Verlag, Berlin (1974).

29. Torrans, E.L. et Clemens, H.P. Physiological and biochemical effects of acute exposure of fish to hydrogen sulphide. Comp. Biochem. Physiol., 71C : 183 (1982).

30. Base nationale de données sur la qualité des eaux (NAQUADAT). Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Ottawa (1985).

31. Organisation mondiale de la santé. Sulfure d'hydrogène. Environmental Health Criteria 19, Genève, Suisse (1981).

32. Hollis, J.P., Allam, A.I., Pitts, G., Joshi, M.M. et Ibrahim, I.K.A. Sulphide diseases of rice on iron-excess soils. Acta Phytopathol. Acad. Sci. Hung., 10 : 329 (1975).

33. Conseil national de recherches du Canada. Hydrogen sulfide in the atmospheric environment: scientific criteria for assessing its effects on environmental quality. CNRC, no 18467, Comité associé des critères scientifiques concernant l'état de l'environnement, Ottawa (1981).

34. Smith, K.A., Bremner, J.M. et Tabatabai, M.A.M. Sorption of gaseous atmospheric pollutants by soils. Soil Sci., 116 : 313 (1973).

35. Bella, D.A., Ramm, A.E. et Paterson, P.E. Effects of tidal flats on estuarine water quality. J. Water Pollut. Control Fed., 44 : 541 (1972).

36. Hattula, T. et Granroth, B. Formation of dimethyl sulphide from S-methylmethionine in onion seedlings (*Allium cepa*). J. Sci. Food Agric., 25 : 1517 (1974).

37. Thomas, E.L., Reineccius, G.A., Dewaard, G.J. et Slikard, M.S. Determination of hydrogen sulphide in heated milks by gas liquid chromatographic head space analysis. J. Dairy Sci., 59 : 1865 (1975).

38. Evans, C.L. The toxicity of H_2S and other sulphides. Q. J. Exp. Physiol., 52 : 231 (1967).

39. Hawke, D.J., Lloyd, A., Martinson, D.M. et Slater, P.G. Determination of sulphides in water and effluents using gas chromatography. Analyst, 110 : 269 (1985).

40. Ballinger, D. et Lloyd, A. A method for the determination of sulphides in water, sewage and effluents. Water Pollut. Control, 1 : 648 (1981).

41. Caron, F. et Kramer, J.R. Gas chromatographic determination of volatile sulphides at trace levels in natural freshwaters. Anal. Chem., 61 : 114 (1989).

42. American Water Works Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 14e édition. American Public Health Association, Washington, DC (1976).

43. Goodwin, L.R., Francom, D., Urso, A. et Dieken, F.P. Determination of trace sulphides in turbid waters by gas dialysis/ion chromatography. Anal. Chem., 60(3) : 216 (1988).

44. Ministère de la Santé et du Bien-être social. Principes et techniques de traitement de l'eau : manuel de production d'eau potable. Direction de l'hygiène du milieu, Ottawa (1995).

45. Howe, K.J. et Lawler, D.F. Acid base reactions in gas transfer: A mathematical approach. J. Am. Water Works Assoc., 81(1) : 61 (1989).

46. Gosselin, K.E., Smith, R.P. et Hodge, H.C. Clinical toxicology of commercial products. 5e édition. Williams & Wilkins, Baltimore, MD (1984).

47. Curtis, C.G., Bartholomew, T.C., Rose, F.A. et Dodgson, K.S. Detoxification of sodium ^{35}S sulphide in the rat. Biochem. Pharmacol., 21 : 2312 (1972).

48. Bunce, A.H., Parker, F.P. et Lewis, G.T. Accidental death from absorption of heatless permanent wave solution. J. Am. Med. Assoc., 116 : 1515 (1941).

49. Voigt, G.E. et Muller, P. The histochemical effect of hydrogen sulphide poisoning. Acta Histochem., 1 : 223 (1955).

50. Tabacova, S. Maternal exposure to environmental chemicals. Neurotoxicology, 7(2) : 421 (1986).

51. Weisiger, R.A., Pinkus, L.M. et Jakoby, W.B. Potential role of thiolmethyltransferase in the detoxification of intestinal hydrogen sulphide and methanethiol. Gastroenterology, 76 : 1269 (1979).

52. Beauchamp, R.O., Bus, J.S., Popp, J.A., Boreiko, C.J. et Andjelkovich, D.A. A critical review of the literature on hydrogen sulphide toxicity. CRC Crit. Rev. Toxicol., 13(1) : 25 (1984).

53. Thienes, C.H. et Haley, T.J. Clinical toxicology. 5e édition. Lea & Febiger, Philadelphia, PA (1972).

54. Lang, E.P. et Draize, J.H. The percutaneous absorption of ammonium hydrogen sulphide and hydrogen sulphide. J. Pharmacol. Exp. Ther., 76 : 179 (1942).

55. Kunsman, J.E. et Riley, M.L. A comparison of hydrogen sulphide evolution from cooked lamb and other meats. J. Food Sci., 40 : 506 (1975).

56. Environnement Canada. Sulfure d'hydrogène. Guides d'information technique à utiliser en cas de déversements de matières dangereuses. Service de protection de l'environnement, Ottawa (1984).

57. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS). National Institute of Occupational Health and Safety (1989).

58. Smith, R.P. et Gosselin, R.E. The influence of methemoglobinemia on the lethality of some toxic anions. II. Sulphide. Toxicol. Appl. Pharmacol., 6(5) : 584 (1964).

59. Meshenin, I.D. The treatment of acute hydrogen sulphide poisoning. Bull. Biol. Med. Exp. U.S.S.R., 6 : 439 (1938).

60. Weisburger, E.K., Ulland, B.M., Nam, J., Gart, J.J. et Weisburger, J.H. Carcinogenicity tests of certain environmental and industrial chemicals. J. Natl. Cancer Inst., 67(1) : 78 (1981).

61. Hughes, T.J., Sparacino, C. et Frazier, S. Validation of chemical and biological techniques for evaluation of vapours in ambient air/mutagenicity testing of (12) vapour-phase compounds. Report EPA-600/1-84-005, U.S. Environmental Protection Agency (1984).

62. Berglin, E.H. et Carlsson, J. Effect of hydrogen sulphide on the mutagenicity of hydrogen peroxide in *Salmonella typhimurium* strain TA102. Mutat. Res., 175(1) : 5 (1986).

63. Barilyak, I.R. et Vasil'eva I.A. Antimitotic and cytogenetic activity of small concentrations of carbon disulphide and hydrogen sulphide. Tsitol. Genet., 8(2) : 126 (1974).

64. Beruashvili, T.A. Hygienic evaluation of hydrogen sulphide-containing thermal waters used in hot water supply system. Gig. Sanit., 6 : 11 (1980).

65. Malkov, A.V., Matveev, I.M., Lobanov, N.N., Bakasova, M.A. et Biryukova, R.P. Effect of water in the presence of hydrogen sulphide and increased iron content on chicks. Tr. Izhevsk. Skh. Inst., 28 : 86 (1976).

66. Beauchamp, R.O., Bus, J.S., Popp, J.A., Boreiko, C.J. et Goldberg, L. A critical review of the literature on carbon disulphide toxicity. CRC Crit. Rev. Toxicol., 11(3) : 69 (1983).

67. Forrest, D. Preventing odour and corrosion problems in wastewater systems using pure oxygen. Water Sewage Effluent, 20 : 5 (1985).

68. McCabe, L.J. et Millette, J.R. Health effects and prevalence of asbestos fibers in drinking water. Dans : Proceedings of the American Water Works Association Annual Conference, June 24-29, San Francisco, CA (1979).

69. Cole, P. Update on common water treatment methods. Well Water J., November (1986).